

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10025453 A**

(43) Date of publication of application: **27.01.98**

(51) Int. Cl

C09J 4/02
C08F290/06
C08F299/02
C09J163/10
H01J 9/24
H01J 29/89

(21) Application number: **08195269**

(22) Date of filing: **08.07.96**

(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **ISHII KAZUHIKO**
MORI SATORU
YOKOSHIMA MINORU

**(54) ADHESIVE FOR CATHODE RAY TUBE AND
CURED MATERIAL THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive which can be used for bonding the unpolished panel glass of a cathode ray tube to a film sheet and has a low cure shrinkage by using a specified epoxy (meth)acrylate, polymerizable material and mono(meth)acrylate as the constituents.

SOLUTION: This adhesive contains a bisphenol epoxy (meth)acrylate (e.g. a reaction product of bisphenol A epoxy resin with acrylic acid) having an average

molecular weight of at least 550, a material undergoing cationic polymerization, preferably comprising a bisphenol epoxy resin or an alicyclic epoxy resin, a hydroxylated mono(meth)acrylate (e.g. 2-hydroxyethyl methacrylate), a photopolymerization initiator component preferably containing a photoinduced radical polymerization initiator (e.g. 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) and a photoinduced cationic polymerization initiator (e.g. a polyarylsulfonium salt), and an arbitrary component comprising urethane (meth)acrylate.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25453

(43)公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B P		C 0 9 J 4/02	J B P
C 0 8 F 290/06	M R X		C 0 8 F 290/06	M R X
299/02	M R V		299/02	M R V
C 0 9 J 163/10	J F K		C 0 9 J 163/10	J F K
H 0 1 J 9/24			H 0 1 J 9/24	A
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-195269

(22)出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見 1丁目11番2号

(72)発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町 4-10-5

(72)発明者 森 哲

東京都北区志茂 3-33-5 プラザ赤羽
203

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4-6-32

(54)【発明の名称】 陰極線管用接着剤及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】硬化収縮率が小さく、その硬化物がガラスとの接着性に優れ、画面の状態が良好な陰極線管用接着剤を提供する。

【解決手段】平均分子量550以上のビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(A)、カチオン重合性物質(B)、水酸基含有モノ(メタ)アクリレート

(C)、光重合開始剤(D)及び任意成分としてウレタン(メタ)アクリレート(E)を含有することを特徴とする陰極線管用接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均分子量550以上のビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）、カチオン重合性物質（B）、水酸基含有モノ（メタ）アクリレート

（C）、光重合開始剤（D）及び任意成分としてウレタン（メタ）アクリレート（E）を含有することを特徴とする陰極線管用接着剤

【請求項2】カチオン重合性物質（B）がビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項1記載の陰極線管用接着剤

【請求項3】カチオン重合性物質（B）が脂環式エポキシ樹脂である請求項1記載の陰極線管用接着剤

【請求項4】硬化収縮率が8%以下である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の陰極線管用接着剤

【請求項5】請求項1乃至4記載の陰極線管用接着剤の硬化物

【請求項6】パネルガラスとフィルムシートが請求項1乃至4のいずれか一項に記載の陰極線管用接着剤で接着されてなる陰極線管

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線硬化型陰極線管用接着剤及びその硬化物に関する。更に詳しくは、テレビや、各種ディスプレイに使用する陰極線管の研磨されていないパネルガラスの表面に接着剤を塗布し、その上にプラスチックフィルムシートを接着させ該接着剤を紫外線重合せしめる為の陰極線管用接着剤及びその硬化物並びに該接着剤を用いた陰極線管に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、テレビや各種ディスプレイに陰極線管、特にカラー陰極線管が大量に生産されている。これら陰極線管のパネルガラスは、熔融ガラスを型で成型し生産されているが、成型の時、パネルガラスの表面に凹凸が発生しやすく、パネルガラスの表面を研磨した上で利用に供されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】型で成型されたままの陰極線管のパネルガラスにおいて、その表面が必要とされる程度に平滑なものを得るには、研磨工程が不可欠である。そして陰極線管の製造工程の中で、この研磨工程が占める時間とコストは極めて大きく、陰極線管の製造コスト低減の要請に対応する為にはこの研磨工程の合理化が極めて重要で、この分野では解決すべき大きな課題となっている。この課題を解決する手段として特開平8-127760号公報には研磨されていない陰極線管のパネルガラスの表面に紫外線硬化型接着剤を塗布しその上にプラスチックフィルムシートを接着させ、該接着剤に紫外線を照射し硬化することにより研磨工程を行うことなく平滑性のすぐれた表面を有するパネルを得る方法が提案されているが、パネルガラス上の凸凹の深さが5

0μ以上になると硬化収縮のためパネルガラス上の凹凸がディスプレイの画面に現れて使用できないという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を改良すべく鋭意研究の結果、研磨されていない陰極線管のパネルガラス表面の凹凸の深さが50μ以上でもディスプレイの画面上でその凹凸を目立たせないで使用できる紫外線硬化型接着剤を見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明は、平均分子量550以上のビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート（A）、カチオン重合性物質（B）、水酸基含有モノ（メタ）アクリレート（C）、光重合開始剤（D）及び任意成分としてウレタン（メタ）アクリレート（E）を含有することを特徴とする陰極線管用接着剤、とりわけ硬化収縮率が8%以下、好ましくは7%以下である陰極線管用接着剤及びそれらの硬化物に関する。

【0005】本発明の陰極線管用接着剤は、表面の凹凸が深くてもパネルガラスの表面への塗布性に優れ、又その硬化速度が速くガラスとの接着性に優れ、硬化収縮が小さくディスプレイの画面上に凹凸がめだたないという特徴がある。本発明を詳細に説明する。本発明において成分（A）の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート1001、1002、1003、1004、1007等、日本化薬（株）製、NER-1302等）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（例えば、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート4001、4002、4003、4004等）等のビスフェノール型エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られる平均分子量550以上のビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレートを挙げることができる。本発明の接着剤における成分（A）の含有割合は、5～40重量%が好ましく、特に好ましくは10～30重量%である。成分（A）の平均分子量が550以上だとガラスとの十分な接着力が得られない傾向になる。又、成分（A）の含有割合が5重量%以下である場合、ガラスとの十分な接着性が得られないおそれがあり、又50重量%以上である場合も、接着剤の粘度が高くなり共に好ましくない。

【0006】次に成分（B）の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート828、エピコート1001、1002、1003、1004、1007等）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（例えば、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート807、エピコート4001、4002、4003、4004等）、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールグリシジルエーテル、*t*-ブチルグリシジルエーテル、1,6-ヘキサングリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えば、ダイ

セル化学工業（株）製のセロキサイド2021、セロキサイド4000、セロキサイド3000、セロキサイド2000、EHPE-3150、EPOLEAD-GK200等、ユニオンカーパイド社製、ERL-4206、ERL-4299、ERL-4234、ERL-4221等）、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0007】本発明の接着剤における成分（B）の含有割合は、5～40重量%が好ましく、特に好ましくは10～40重量%である。成分（B）の含有割合が5重量%以下である場合、硬化収縮率が十分に小さくならないおそれがあり、又40重量%以上である場合も、接着剤の粘度が高くなり共に好ましくない。

【0008】更に成分（C）の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオール（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート等があり、これらのうち好ましいものとしては、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0009】本発明の接着剤における成分（C）の含有割合は、40～85重量%が好ましく、特に好ましくは50～80重量%である。成分（C）の含有割合が40重量%以下である場合、粘度が高くなり又、ガラスとの十分な接着性が得られないおそれがある。又、85重量%以上である場合、粘度が低くなり塗布性が悪くなり好ましくない。

【0010】更に光重合開始剤（D）としては、公知のどのような光重合開始剤であっても良い。用いる光重合開始剤（D）の具体例としては例えば、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1, 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)2, 4, 4'-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド等の光ラジカル重合開始剤（D-1）、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、旭電化（株）製のSP-170、SP-150、3Mカンパニー社製のFC-508、FC-512、ゼネラニエレクトリックカンパニー社製のUVE-1014等のポリアリールスルホニウム塩、チバガイギー社製のIrg-261等のメタロセン化合物、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ノニルフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ジエトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のポリアリールヨードニウム塩等の光カチオン重合開始剤（D-2）を挙げることができる。本発明の接着剤における光重合開始剤（D）含有割合は0.5～15重量%が好ましく、特に好ましくは1～10重量%である。本発明の接着剤では、光ラジカル重合開始剤（D-1）と光カチオン重合開始剤（D-2）を併用するのが好ましい。光ラジカル重合開始剤（D-1）と光カチオン重合開始剤（D-2）の使用比率は、重量比で30～90：10～70が好ましく、特に好ましくは50～90：10～50である。好ましい光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等の光ラジカル重合開始剤及び旭電化（株）製のSP-150、SP-170等の光カチオン重合開始剤を挙げることができる。

【0011】本発明の陰極線管用接着剤においては、任意成分としてウレタン（メタ）アクリレート（E）を含有する。用いるウレタン（メタ）アクリレート（E）の具体例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのポリエトキシジオール、ポリエステルポリオール（例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等のポリオールとアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の二塩基酸との反応物等）、ポリε-カプロラクトンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオール類と有機ポリイソシアネート類（例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）と水酸基含有（メタ）アクリレート類（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等）の3者の反応物等を挙げることができる。

【0012】本発明の接着剤における成分（E）の含有割合は、0～50重量%好ましくは、0～30重量%である。成分（E）の含有割合が50重量%以上である場合、ガラスとの十分な接着性が得られず又粘度が高くな

る傾向があり好ましくない。

【0013】本発明の陰極線管用接着剤は、前記(A)～(D)成分(及び必要により(E)成分)を加熱、混合、溶解することにより得ることができる。本発明の陰極線管用接着剤は前記各成分の含有割合を調整することによりその硬化物の屈折率(25℃)が、1.520～1.550の範囲になる様に調製するのが好ましい。

【0014】本発明の陰極線管用接着剤は、上記の成分のみで十分所期の目的を達成できるものであるが、さらに性能を改良する目的で、本来の特性を変えない範囲で、前記(A)、(C)及び(E)成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物(例えば、カルビトール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等)、非反応性化合物(例えば、アクリルポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー等)、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、カップリング剤、重合禁止剤等を含有せしめて最適化をはかることができる。本発明の陰極線管用接着剤の硬化物は、該接着剤を塗布したのち、常法によりこれに紫外線を照射することにより得ることができる。紫外線の照射量(mJ/cm^2)は貼りつけられるフィルムの厚さ等によりかわるが、通常100～5000 mJ/cm^2 程度が好ましい。

【0015】本発明の陰極線管は、本発明の陰極線管用接着剤を陰極線管の研磨されてないパネルガラスの表面に、例えば、自動滴下塗布装置を用いて硬化後の塗膜厚が20～200 μ となるように塗布し、次いでこれにフィルムシート(例えば、ポリエステルフィルムシート(50～300 μ の厚さで片面にハードコート処理後、

その上に低反射処理され、もう一方の片面に接着剤との接着性を良くするためにプライマー処理されたシート等)、ポリウレタンフィルムシート、ポリカーボネートフィルムシートあるいは、低反射処理を施した機能性フィルムシート等、市場より容易に入手可能なプラスチックフィルムシート類等を挙げるができる。)を接着させ、フィルムシート側より紫外線を照射し、接着剤を硬化させ、フィルムシート付きパネルガラスを有した陰極線管を得る。本発明の陰極線管用接着剤の硬化収縮率は好ましい条件下では8%以下、より好ましい条件下では7%以下である。

【0016】

【実施例】実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1～4、比較例1

表1に示す配合組成(数値は重量部を示す)に従って各成分を加熱・溶解しそれぞれ本発明の陰極線管用接着剤を得た。この陰極線管用接着剤を用い、陰極線管の研磨されていない表面凹凸の深さが約10～150 μ であるパネルガラス(屈折率(25℃)、1.536)の表面に、自動滴下塗布装置を用いそれぞれ硬化後の塗膜厚が50 μ になるように塗布し、これにポリエステルフィルムシート(片面にハードコート処理後、その上に仮反射処理され、もう片面に接着剤との接着性を良くするためにプライマー処理されているもので200 μ の膜厚のもの)のプライマー処理面とガラス面を本発明の陰極線管用接着剤を介して密着させ、次いで、2KW高圧水銀ランプによりポリエステルフィルム側より紫外線を照射し接着剤を硬化接着させ、ポリエステルフィルムシート付きパネルガラスを有した陰極線管を得た。これらの陰極線管について評価項目として、硬化収縮率(%)、接着性、硬化物の屈折率(25℃)、画面の状態を評価した。

【0017】評価方法

○硬化収縮率(%)：接着剤の25℃での液比重(d_1)とその硬化物の25℃での比重(d_2)を測定し、以下の計算式で硬化収縮率(%)を計算した。

$$\text{硬化収縮率}(\%) = \frac{\text{硬化物の比重}(d_2) - \text{液比重}(d_1)}{\text{硬化物の比重}(d_2)} \times 100$$

○接着性：前記のポリエステルフィルムシートを接着させて紫外線を照射し接着剤を硬化させたパネルガラス上に1インチ幅でカットし、90度引き剥し法でピールテスト(引張り速度：2インチ/分)による接着強度(kg/cm)を測定した。

○硬化物の屈折率(25℃)：チンフリースチール板の上に100 μ の厚さにそれぞれの接着剤を塗布し、 N_2 ガス中で紫外線を照射して硬化せしめ、得られた硬化物をチンフリースチール板から剥し、屈折率(25℃)を測定した。

○画面の状態：前記のポリエステルフィルムシートを接着させ紫外線を照射し接着剤を硬化させたパネルガラスを用いてフィルム付きの陰極線管を作製し、これを用いて、テレビを作製後、画面の状態を観察した。

◎・・・テレビの画面に全く異常が見られない。

×・・・テレビの画面のガラス表面の深いキズの部分で反射が起こり、キズが目立つ。

【0018】

【表1】

表1-1

成分及び組成比	実施例			
	1	2	3	4
KAYARAD R-310 *1	14	20	15	14
KAYARAD R-114 *2				
コピコート 828 *3	20	20	20	20
セロキサイド 2021 *4	10	10	10	10
KAYARAD R-128H*5	25	20	20	25
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	24			24
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート			15	
2-ヒドロキシエチルアクリレート		30	10	
KAYARAD UX-3204*6	7		10	
KAYARAD UX-4101*7				7
イルガキュアー 184 *8	3	3	3	3
アデカ SP-170 *9	2	2	2	2
ハイドロキノンメチルエーテル (重合禁止剤)	0.05	0.05	0.05	0.05
硬化物の物性				
硬化収縮率 (%)	6.0	6.5	5.8	6.0
接着強度 (kg/cm)	2.5	2.1	2.3	2.4
硬化物の屈折率 (25℃)	1.543	1.545	1.540	1.542
画面の状態	◎	◎	◎	◎

表1-2

成分及び組成比	比較例	
	1	2
KAYARAD R-310 *1	24	
KAYARAD R-114 *2		19
コピコート 828 *3		20
セロキサイド 2021 *4		10
KAYARAD R-128H*5	35	25
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	24	26
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート		
2-ヒドロキシエチルアクリレート		
KAYARAD UX-3204*6	17	
KAYARAD UX-4101*7		
イルガキュアー 184 *8	3	3
アデカ SP-170 *9		2
ハイドロキノンメチルエーテル (重合禁止剤)	0.05	0.05
硬化物の物性		
硬化収縮率 (%)	11.2	7.5
接着強度 (kg/cm)	1.8	0.8
硬化物の屈折率 (25℃)	1.540	1.545
画面の状態	×	◎

【0019】注 *1 KAYARAD R-310 : 日本化薬(株)製、エピコート1004(油化シエ
ルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹
脂、エポキシ当量、930、軟化点98℃)とアクリル

酸の反応物(平均分子量2004)を2-ヒドロキシ-
3-フェニルオキシプロピルアクリレート(KAYA
RAD R-128H)50重量%で希釈したもの。
*2 KAYARAD R-114 : 日本化薬(株)

製、エピコート 828 (油化フェルエポキシ (株) 製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 184、液状) とアクリル酸の反応物 (平均分子量、512)。

*3 エピコート 828 : 油化シェルエポキシ (株) 製、ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量 184

*4 セロキサイド 2021 : ダイセル化学 (株) 製、脂環式エポキシ樹脂

*5 KAYARAD R-128H : 日本化薬 (株) 製、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシ-プロピルアクリレート。

*6 KAYARAD UX-3024 : 日本化薬 (株) 製、ポリエステル系無黄変型ウレタンアクリレート。

*7 KAYARAD UX-4101 : 日本化薬

(株) 製、ポリエステル系無黄変型ウレタンアクリレート。

*8 イルガキュアー 184 : チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン。

*9 アデカ SP-170 : 旭電化工業 (株)、カチオン性光重合開始剤

【0020】表 1 の評価結果から、本発明の陰極線管用接着剤は、硬化収縮率が小さく、接着性に優れ、テレビ画面の状態のすべての点で良好である。

【0021】

【発明の効果】本発明の陰極線管用接着剤は、硬化収縮率が小さく、ガラスとの接着性に優れる。本発明の陰極線管用接着剤を用いてフィルムをパネルガラスに接着した陰極線管は研磨工程を施して得た陰極線管と同等に画面の状態が良好である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 J 29/89

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 J 29/89